

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 592 039

②1 N° d'enregistrement national :

85 19207

⑤1 Int Cl⁴ : C 07 C 49/76, 45/46; B 01 J 29/04.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23 décembre 1985.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 26 du 26 juin 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Etablissement public dit : CENTRE NA-
TIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) et
Etablissement public dit : CENTRE DE COOPERATION
INTERNATIONALE EN RECHERCHE AGRONOMIQUE
POUR LE DEVELOPPEMENT. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Bich Huong Chiche, Catherine Gauthier et
Patrick Geneste.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Rinuy, Santarelli.

⑤4 Procédé d'acylation d'hydrocarbures aromatiques.

⑤7 Ce procédé par réaction des hydrocarbures aromatiques
avec des acides carboxyliques ayant au moins deux atomes de
carbone ou leurs dérivés du type anhydride ou chlorure d'acide
est caractérisé par le fait que cette réaction est effectuée en
présence d'un catalyseur zéolithique dans lequel l'ion alcalin
Sodium présent dans sa structure initiale a été remplacé dans
une proportion d'au moins 50 % par l'ion Ce^{3+} .

FR 2 592 039 - A1

D

1.

La présente invention concerne un procédé d'acylation d'hydrocarbures aromatiques.

Les procédés d'acylation d'hydrocarbures aromatiques les plus connus à l'heure actuelle font appel soit
5 à un acide carboxylique, soit à l'un de ses dérivés tel que l'halogénure d'acide, l'ester ou l'anhydride, comme l'un des réactifs d'acylation et à un catalyseur du type acide de Brönsted (H_2SO_4 , HCl , HF ou acide polyphosphorique...) ou du type acide de Lewis ($AlCl_3$, BF_3 , $BiCl_3$, $SbCl_3$, $ZnCl_3$...).

On connaît également de tels procédés d'acy-
10 lation faisant appel à des catalyseurs solides superacides tels que le Nafion-H (polymère perfluoroalkyl sulfoné) - (G.A. OLAH et al. Synthesis, 1978, p.672-673 ; C.G. KRESPAN, J.Org.Chem. 1979, 44, n°26) ou SO_4^{--}/ZrO_2 , SO_4^{--}/TiO_2 (MAKOTO
15 HINO et al. J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1985, p.112-113).

Dans les réactions d'acylation de Friedel-Crafts, on utilise généralement les catalyseurs en quantité au moins stoechiométrique. Ces catalyseurs forment des complexes à la fois avec le réactif d'acylation et le produit carbonyle
20 formé. Par conséquent, un traitement final de la réaction est nécessaire pour décomposer ces complexes et de ce fait, le catalyseur est souvent irrécupérable.

Il est donc particulièrement avantageux de pouvoir catalyser ces réactions par des acides solides ne for-
25 mant pas de complexes stables avec les produits carbonylés et, en fin de réaction et après filtration, de pouvoir régénérer facilement ces catalyseurs par calcination.

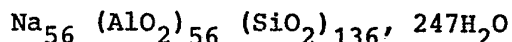
Par ailleurs, il serait du plus haut intérêt d'avoir un taux de sélectivité entre les différents isomères du
30 produit acylé nettement supérieur à celui obtenu jusqu'à présent, en particulier, avec les catalyseurs de Friedel-Crafts classiques.

La présente invention fournit, par conséquent, un procédé d'acylation d'hydrocarbures aromatiques présentant
35 les avantages recherchés exposés ci-dessus, par réaction avec

2.

des acides carboxyliques ou leurs halogénures, en présence d'un catalyseur de type zéolithique dans lequel l'ion alcalin a été remplacé par l'ion Ce^{3+} .

La zéolithe est du type Faujasite Y présentant
5 une maille élémentaire de formule :



Cette zéolithe possède, par maille, 56 ions Na^+ , qui peuvent être échangés avec d'autres cations.

Dans le cas de la présente invention, l'ion
10 alcalin Na^+ a été remplacé dans une proportion d'au moins 50 % et, de préférence, dans une proportion comprise entre 50 et 80 % par l'ion Ce^{3+} .

Le demandeur a, en effet, trouvé que si l'on fait appel à un tel catalyseur dans une réaction d'acylation
15 effectuée entre un acide carboxylique ayant au moins deux atomes de carbone et un hydrocarbure aromatique, non seulement, le taux de conversion en produits acylés est élevé à partir de l'acide caproïque, mais pour tous les acides la sélectivité de la réaction se situe à un degré bien supérieur à celui que l'on pouvait
20 obtenir jusqu'à présent, au moyen des procédés habituels et que, par ailleurs, le catalyseur est recyclable par simple calcination.

Le procédé d'acylation conforme à l'invention est conduit avantageusement à une température comprise entre 100 à 200°C en milieu anhydre, en présence d'un excès d'hydrocarbure
25 aromatique, et sous une pression en autoclave correspondant à la tension de vapeur dudit hydrocarbure aromatique, tenant lieu de solvant de la réaction.

Suivant une caractéristique de l'invention, le catalyseur utilisé est obtenu par une opération d'échange de
30 cations effectuée selon les méthodes classiques d'échange de cations des zéolithes, opération suivie d'une étape de calcination.

De façon avantageuse, la présente invention s'applique aux acides carboxyliques aliphatiques contenant de
35 2 à 22 atomes de carbone et aux hydrocarbures aromatiques de la série du Benzène, et dérivés.

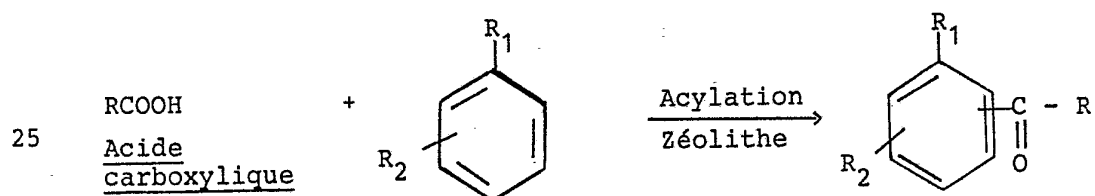
3.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront plus clairement de la description qui va suivre et des exemples illustratifs et comparatifs donnés ci-après.

- 5 La zéolithe de base, utilisée dans ces exemples, correspondait à une zéolithe dont la formule a été donnée précédemment et dans laquelle une proportion de 70 % du Sodium a été échangée par du Cérium.

- Cet échange a été effectué de la façon suivante :
- 10 - 10 g de la zéolithe ont été dispersés dans 1 litre d'eau distillée et le mélange a été agité. On a versé une quantité d'une solution aqueuse du sel métallique de Cérium en quantité calculée en fonction du taux d'échange souhaité et on a laissé le milieu sous agitation pendant 24 heures. Au bout de cette
- 15 durée, on a procédé à la filtration de la zéolithe résultante qu'on a lavée à l'eau distillée (1 litre), lavage suivi d'un séchage pendant une heure à l'étuve à 80°C.

- On a soumis ensuite la zéolithe résultante à une calcination.
- 20 La réaction d'acylation est illustrée par le schéma suivant :



Acyl aromatique

- 30 R_1 et R_2 = H ou groupement alkyle.

La réaction est effectuée à une température de 150°C pendant une durée de 48 heures ou de 200°C pendant 6 heures en autoclave sous une pression correspondant à la tension de vapeur du composé aromatique en cause, en utilisant :

- 35 - 3 mmoles de l'acide carboxylique,
 - 50 cm³ du même hydrocarbure aromatique en plus de la quantité nécessaire à la stoechiométrie de la réaction,

4.

- 500 mg de la zéolithe, laquelle a été préalablement calcinée pendant 6 heures à 500°C avec une élévation de température de 50°C/h sous un courant d'air (200 cm³/minute).

5 Le tableau I suivant donne le pourcentage de conversion en produits acylés en fonction de la longueur de la chaîne de l'acide carboxylique dans le cas de l'acylation du p-xylène et du toluène.

TABLEAU I

10

15

20

25

NATURE DE L'ACIDE		POURCENTAGE DE CONVERSION EN PRODUITS ACYLES	
		Toluène	P-Xylène
Acétique	CH ₃ -COOH	Traces	Traces
Propionique	CH ₃ -CH ₂ -COOH	6	8
Butyrique	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	20	22
Caproïque	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	30	40
Octanoïque	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	75	80
Laurique	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	96	93
Palmitique	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	80	97
Béhénique	CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ -COOH	55	60

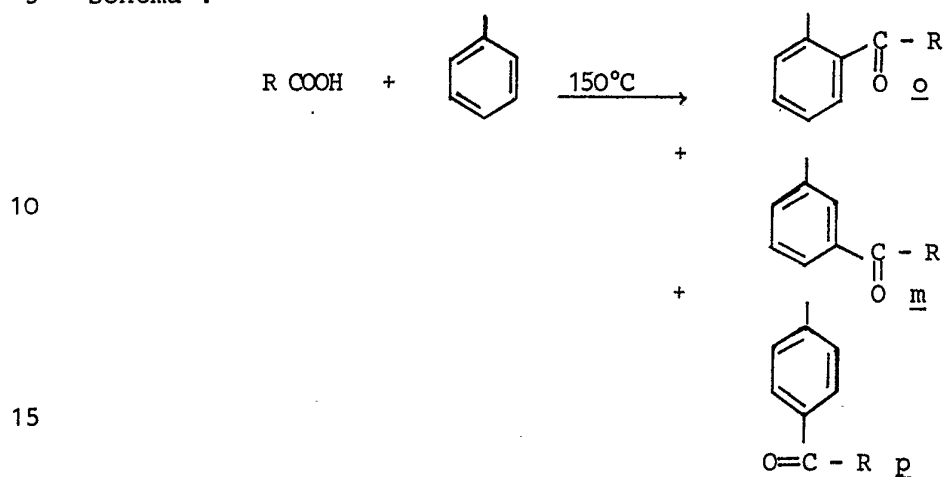
30

Ce tableau montre que le rendement en produit acylé s'avère être intéressant à partir de l'acide caproïque.

35

5.

Pour illustrer la sélectivité intéressante en mettant en oeuvre le procédé selon l'invention, on a effectué l'acylation du Toluène dans les conditions indiquées ci-dessus pour obtenir les trois isomères Ortho, Méta et Para, suivant le schéma :



Le tableau II, ci-après, donne les pourcentages des trois isomères acylés obtenus.

On constate que l'isomère Para est obtenu avec un rendement supérieur à 90 % au détriment des deux autres isomères : Ortho et Méta.

TABLEAU II

NATURE DE L'ACIDE	POURCENTAGE DES TROIS ISOMERES ACYLES OBTENUS		
	ORTHO	META	PARA
Propionique	3	2	95
Butyrique	3	2	95
Caproïque	3	3	94
Octanoïque	3	3	94
Laurique	3	3	94
Palmitique	0,5	1	98,5
Béhénique	0	0	100

6.

Pour illustrer de façon encore plus marquée l'avantage et l'intérêt du procédé selon l'invention, on a effectué des essais comparatifs en utilisant, d'une part, du chlorure d'Aluminium comme catalyseur (AlCl_3) et, d'autre part, de l'acide polyphosphorique (P.P.A.).

Le tableau III, ci-après, dans lequel le catalyseur selon l'invention est désigné par CeNaY montre les performances de ce dernier comparées à celles des autres catalyseurs.

TABLEAU III

ACIDE	CeNaY			AlCl_3			P.P.A.		
	o	m	p	o	m	p	o	m	p
Propionique ...	3	2	95	4	15	81	7	3	90
Octanoïque	3	3	94	4	16	80	6	3	91
Palmitique	0,5	1	98,5	4	12	84	Pas de réaction		

On y voit nettement que le catalyseur en question est plus sélectif que les catalyseurs traditionnels d'acylation.

On notera que ces essais comparatifs ont été effectués à la même température (150°C). On a mesuré les pourcentages d'isomères au bout d'une heure avec AlCl_3 et P.P.A., la réaction étant alors terminée.

Par contre, avec le catalyseur préconisé selon l'invention, on a mesuré ces pourcentages au bout de différentes durées allant d'une heure à 48 heures, et on a vérifié que ces pourcentages ne variaient pas avec la durée de la réaction, ce qui montre qu'il s'agit bien d'un schéma cinétique compétitif.

7.

De même, on a étudié différents catalyseurs et le tableau IV montre les différences de pourcentage de conversion en produit acylé suivant le type de catalyseur utilisé dans le cas de la réaction entre l'acide octanoïque et le para-xylène.

TABLEAU IV

	Zéolithe	% M ⁺ en poids	% d'échange	% de conver- sion en pro- duit acylé
10	HY			8
	Al ³⁺ NaY	2,8		0
15	Cr ³⁺ NaY	3,5	70	10
	Cu ²⁺ Ce ³⁺ NaY...	Ce 6 Cu 3,4	77	10
	Ce ³⁺ NaY		21	2
20	Ce ³⁺ NaY		50	30
	Ce ³⁺ NaY		70	80

M = Métal échangé.

Il ressort de ce tableau que les résultats les meilleurs sont bien obtenus avec le catalyseur préconisé selon l'invention à la condition que le pourcentage de Cérium en poids soit d'au moins 6 %.

Les résultats les plus intéressants correspondent à un pourcentage de 9,3 % c'est-à-dire à un taux d'échange de l'ordre de 70 %.

L'identification de la structure des produits obtenus a été faite suivant les procédés habituels, c'est-à-dire qu'après purification par chromatographie sur colonne, ils ont été identifiés par résonance magnétique nucléaire du Proton

8.

et du Carbone 13, chromatographie en phase gazeuse couplée avec spectrométrie de masse, infra-rouge. Les pourcentages d'isomères Ortho, Méta, Para ont été déterminés par chromatographie en phase gazeuse muni d'un système à injection du type "on column".

Etant donnés les rendements intéressants résultant du procédé selon l'invention, il est applicable industriellement pour l'obtention de produits acylés, convenant pour de nombreux usages connus.

Par ailleurs, la sélectivité résultant également de ce procédé permet, dans le cas d'isomères, d'isoler certains d'entre eux avec de bons rendements, intéressant de ce fait les industriels désireux de disposer de tels isomères à l'état relativement exempt des produits homologues.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite et illustrée qu'à titre purement explicatif, nullement limitatif, et qu'on pourra y apporter toutes modifications utiles au niveau des équivalences, sans pour autant sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'acylation d'hydrocarbures aromatiques par réaction de ces derniers avec des acides carboxyliques ayant au moins deux atomes de carbone ou leurs dérivés du type anhydride ou chlorure d'acide, caractérisé par le fait
5 que cette réaction est effectuée en présence d'un catalyseur zéolithique dans lequel l'ion alcalin Sodium présent dans sa structure initiale a été remplacé par l'ion Ce^{3+} .

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'ion alcalin Sodium a été remplacé par l'ion Ce^{3+}
10 dans une proportion d'au moins 50 % et, de préférence, dans une proportion comprise entre 50 et 80 %.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est avantageusement conduit à une température comprise entre 100 et 200°C en milieu anhydre, en présence d'un
15 excès d'hydrocarbure aromatique, et sous une pression en autoclave correspondant à la tension de vapeur dudit hydrocarbure aromatique, tenant lieu de solvant de la réaction.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit catalyseur est obtenu par une opération d'échange de cations effectuée selon les méthodes classiques utilisées dans le cas d'échange de cations des zéolithes,
20 opération suivie d'une étape de calcination.

5. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 aux acides carboxyliques linéaires
25 contenant de 2 à 22 atomes de carbone et aux hydrocarbures aromatiques de la série du Benzène.